

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-27821

(P2001-27821A)

(43)公開日 平成13年1月30日(2001.1.30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
G 0 3 G	9/08	G 0 3 G	3 6 5 2 H 0 0 5
	9/097		3 4 4
	9/087		3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数 7 O.L. (全 10 頁)

(21)出願番号	特願平11-176336
(22)出願日	平成11年6月23日(1999.6.23)
(31)優先権主張番号	特願平10-176975
(32)優先日	平成10年6月24日(1998.6.24)
(33)優先権主張国	日本 (J P)
(31)優先権主張番号	特願平11-132469
(32)優先日	平成11年5月13日(1999.5.13)
(33)優先権主張国	日本 (J P)

(71)出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(72)発明者	丸山 和則 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内
(72)発明者	小久保 孝 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内
(74)代理人	100103997 弁理士 長谷川 曜司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57)【要約】

【課題】 定着性、耐オフセット性に優れる静電荷像現像用トナーを提供する。

【解決手段】 少なくとも重合体一次粒子を含有する粒子凝集体からなる静電荷像現像用トナーにおいて、該重合体一次粒子が実質的にワックスを包含した構造であるもの。該重合体一次粒子は、ワックスエマルションをシード粒子としたシード重合によって得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも重合体一次粒子を含有する粒子凝集体からなる静電荷現像用トナーにおいて、該重合体一次粒子が実質的にワックスを内部に包含した構造である事を特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 該重合体一次粒子が、ワックスエマルションをシード粒子としたシード重合によって得られた重合体粒子であることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 該ワックスエマルジョンの平均粒径が、 $0.01\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項2に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 該重合体一次粒子が酸性極性基又は塩基性極性基を有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 該重合体一次粒子中に、粒子内のバインダー樹脂100重量部に対して該ワックスが1重量部～40重量部含有されていることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項6】 ワックスの存在下で酸性極性基又は塩基性極性基を有するモノマーを含むモノマー混合物を逐次添加してシード乳化重合を行い、ついで得られた重合体一次粒子分散液と着色剤一次粒子を含有する分散液とを混合し、粒子凝集させて会合粒子とする事を特徴とする静電荷像現像用トナーの製造法。。

【請求項7】 ワックスの存在下で酸性極性基又は塩基性極性基を有するモノマーを含むモノマー混合物を逐次添加してシード乳化重合を行い、ついで得られた重合体一次粒子分散液と帶電制御剤一次粒子を含有する分散液とを混合し、粒子凝集させて会合粒子とする事を特徴とする静電荷像現像用トナーの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真方式の複写機及びプリンターに用いられる静電荷像現像用トナーに関する。さらに詳しくは、定着性、耐オフセット性、耐ブロッキング性に優れ、得られた画像の光沢性、OH P透明性が良好な静電荷像現像用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真法において従来一般に広く用いられてきた静電荷像現像用トナーは、スチレン／アクリレート系共重合体に、カーボンブラックや顔料のような着色剤、帶電制御剤及び／または磁性体を含む混合物を押出機により溶融混練し、ついで粉碎・分級することによって製造してきた。しかし、上記のような溶融混練／粉碎法で得られる従来のトナーは、トナーの粒径制御に限界があり、実質的に $10\mu\text{m}$ 以下、特に $8\mu\text{m}$ 以下の平均粒径のトナーを歩留まり良く製造することが困難であり、今後電子写真に要求される高解像度化を達成するためには十分なものとは言えなかった。

【0003】 また、低温定着性を達成するために、混練時に低軟化点のワックスをトナー中にブレンドする方法が提案されているが、混練／粉碎法に於いては5%程度のブレンドが限界であり、十分な低温定着性能のトナーを得ることができなかつた。特開昭63-186253号公報には、粒径制御の問題を克服し、高解像度を達成するために乳化重合／凝集法によるトナーの製造方法が提案されている。しかしながら、この方法に於いても凝集工程で導入できるワックスの量に限界があり、低温定着性に関しては十分な改良効果は得られていなかつた。すなわち、該特許に基づいて本発明者らがワックスの添加量をふって検討したところ、ワックスの添加量を増やしていくと、得られたトナーの粒径分布が二山となつたり、 $1\mu\text{m}$ 以下の微粉が残存する等の問題点があり、凝集工程後に分級工程が必要となつた。特開平6-329947号公報に開示された方法は、凝集工程で凝集剤と同時に水に無限溶解する有機溶媒を添加することにより粒径分布の狭い凝集粒子を得ることが可能な方法であるが、制御因子が多いために再現性が悪く、また廃水処理の負担が大きい、等の問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来用いられてきた静電荷像現像用トナーの欠点を克服し、高解像度、低温定着性、耐オフセット性を満足させる新規のトナーを提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、ワックスエマルションをシードとして乳化重合して得られる重合体一次粒子を用いることにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明は、主として、少なくとも重合体一次粒子を含有する粒子凝集体からなる静電荷像現像用トナーにおいて、該重合体一次粒子が、実質的にワックスを内部に包含した構造を有する事を特徴とする静電荷像現像用トナー及び、ワックスの存在下で酸性極性基又は塩基性極性基を有するモノマーを含むモノマー混合物を逐次添加してシード乳化重合を行い、ついで得られた重合体一次粒子分散液と着色剤一次粒子及び／又は帶電制御剤粒子を含有する分散液とを混合し、粒子凝集させて会合粒子とする事を特徴とする静電荷像現像用トナーの製造法に存する。

【0006】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明でシードとして用いられるワックスは、公知のワックス類の任意のものを使用することができるが、具体的には低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、共重合ポリエチレン等のオレフィン系ワックス、パラフィンワックス、ベヘン酸ベニル、モンantan酸エステル、ステアリン酸ステアリル等の長鎖脂肪族基を有するエステル系ワックス、水添ひまし油カルナバワックス

等の植物系ワックス、ジステアリルケトン等の長鎖アルキル基を有するケトン、アルキル基を有するシリコーン、ステアリン酸等の高級脂肪酸、長鎖脂肪酸アルコール、ペンタエリスリトール等の長鎖脂肪酸多価アルコール、及びその部分エステル体、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド、等が例示される。これらのワックスの中で定着性を改善するためにより好ましいのは、融点が100℃以下のワックスであり、更に好ましいワックスの融点は40-90℃の範囲、特に好ましいのは50-80℃の範囲である。融点が100℃を越えると定着温度低減の効果が乏しくなる。

【0007】本発明で用いるワックス微粒子は、上記ワックスを公知のカチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤の中から選ばれる少なくともひとつの乳化剤の存在下で乳化して得られる。これらの界面活性剤は2種以上を併用してもよい。カチオン界面活性剤の具体例としては、ドデシルアンモニウムクロライド、ドデシルアンモニウムプロマイド、ドデシルトリメチルアンモニウムプロマイド、ドデシルピリジニウムクロライド、ドデシルピリジニウムプロマイド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムプロマイド、等があげられる。

【0008】また、アニオン界面活性剤の具体例としては、ステアリン酸ナトリウム、ドデカン酸ナトリウム、等の脂肪酸石けん、硫酸ドデシルナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等があげられる。

【0009】さらに、ノニオン界面活性剤の具体例としては、ドデシルポリオキシエチレンエーテル、ヘキサデシルポリオキシエチレンエーテル、ノニルフェニルポリオキシエチレンエーテル、ラウリルポリオキシエチレンエーテル、ソルビタンモノオレアートポリオキシエチレンエーテル、モノデカノイルショ糖、等があげられる。

【0010】本発明では、これらワックス類を乳化剤の存在下に分散してエマルションとし、樹脂のシード重合に供する。ワックスエマルションの平均粒径は、0.01μm～3μmが好ましく、さらに好ましくは0.03～1μm、特に0.05～0.8μmのものが好適に用いられる。なお、平均粒径は、例えば日機装社製マイクロトラックUPAを用いて測定することができる。ワックスエマルションの平均粒径が3μmよりも大きい場合にはシード重合して得られる重合体粒子の平均粒径が大きくなりすぎるために、トナーとして高解像度を要求される用途には不適当である。また、エマルションの平均粒径が0.01μmよりも小さい場合には、シード重合後の重合体一次粒子中のワックス含有量が低くなりすぎるためワックスの効果が低くなる。

【0011】ワックスエマルションの存在下でシード乳化重合をするに当たっては、逐次、極性基を有するモノ

マー（酸性極性基を有するモノマーもしくは塩基性官能基有するモノマー）、及び、その他のモノマーとを添加する事により、ワックスを含有するエマルション内で重合を進行させる。この際、モノマー同士は別々に加えてても良いし、予め複数のモノマー混合しておいて添加しても良い。更に、モノマー添加中にモノマー組成を変更することも可能である。また、モノマーはそのまま添加しても良いし、予め水や界面活性剤などと混合、調整した乳化液として添加することもできる。界面活性剤としては、前記の界面活性剤から1種又は2種以上の併用系が選択される。

【0012】シード乳化重合を進行するにあたっては、乳化剤を一定量ワックスエマルションに添加してもかまわない。また重合開始剤の添加時期は、モノマー添加前、モノマーと同時添加、モノマー添加後のいずれでも良く、またこれらの添加方法の組み合わせであっても構わない。

【0013】以上の様にして得られる重合体一次粒子は、実質的にワックスを包含した形の重合体粒子であるが、そのモルフォロジーとしては、コアシェル型、相分離型、オクルージョン型、等いずれの形態をとってもよく、またこれらの形態の混合物であってもよい。特に好ましいのはコアシェル型である。ワックスは、通常、バインダー樹脂100重量部に対して1重量部～40重量部で用いられ、好ましくは2重量部～35重量部、更に好ましくは5重量部～30重量部で用いられる。また、本発明の趣旨をはずれない範囲では、ワックス以外の成分、例えば顔料、帯電制御剤、等を同時にシードとして用いても構わない。さらに着色剤をモノマー又はワックスに溶解又は分散させて用いても構わない。

【0014】本発明で用いられる酸性極性基を有するモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、ケイ皮酸、等のカルボキシル基を有するモノマー、スルホン化スチレン等のスルホン酸基を有するモノマー、等があげられる。

【0015】また、塩基性極性基を有するモノマーとしては、アミノスチレン及びその4級塩、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、等の窒素含有複素環含有モノマー、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、等のアミノ基を有する（メタ）アクリル酸エステル、及び、これらのアミノ基を4級化したアンモニウム塩を有する（メタ）アクリル酸エステル、更には、アクリルアミド、N-プロピルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジプロピルアクリルアミド、N,N-ジジブチルアクリルアミド、アクリル酸アミドを挙げることができる。

【0016】その他のコモノマーとしては、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、等のスチレン類、アクリ

ル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸エチルヘキシル、等の(メタ)アクリル酸エステル、を挙げることができる。この中で、スチレン、ブチルアクリレート、等が特に好ましい。

【0017】これらのモノマーは単独、または混合して用いられるが、その際、重合体のガラス転移温度が40~80℃となることが好ましい。ガラス転移温度が80℃を越えると定着温度が高くなりすぎたり、OHP透明性の悪化が問題となることがあり、一方重合体のガラス転移温度が40℃未満の場合は、トナーの保存安定性が悪くなりすぎて問題を生じる。本発明では、酸性極性基を持つモノマーとしてアクリル酸が、他のモノマーとしてスチレン、アクリル酸エステル、及びメタクリル酸エステルが好適に使用される。

【0018】重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、等の過硫酸塩、及び、これら過硫酸塩を一成分として酸性亜硫酸ナトリウム等の還元剤を組み合わせたレドックス開始剤、過酸化水素、4,4'-アゾビスシアノ吉草酸、t-ブチルハイドロペークサイド、クメンハイドロペークサイド、等の水溶性重合開始剤、及び、これら水溶性重合性開始剤を一成分として第一鉄塩等の還元剤と組み合わせたレドックス開始剤系、過酸化ベンゾイル、2,2'-アゾビス-1ソブチロニトリル、等が用いられる。これら重合開始剤はモノマー添加前、添加と同時に、添加後のいずれの時期に重合系に添加しても良く、必要に応じてこれらの添加方法を組み合わせても良い。

【0019】本発明では、必要に応じて公知の連鎖移動剤を使用することができるが、その様な連鎖移動剤の具体的な例としては、t-ドデシルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、ジイソプロピルキサントゲン、四塩化炭素、トリクロロプロメタン、等があげられる。連鎖移動剤は単独または2種類以上の併用でもよく、重合性单量体に対して0~5重量%用いられる。

【0020】重合体一次粒子の平均粒径は、通常0.05μm~3μmの範囲であり、好ましくは0.1μm~1μm、更に好ましくは0.1μm~0.5μmである。なお、平均粒径は、例えばUPAを用いて測定することができる。粒径が0.05μmより小さくなると凝集速度の制御が困難となり好ましくない。また、3μmより大きいと凝集して得られるトナー粒径が大きくなりすぎるため、トナーとして高解像度を要求される用途には不適当である。

【0021】本発明では、重合体一次粒子を得る際に顔料をワックスと同時にシードとして用いたり、着色剤を

モノマー又はワックスに溶解又は分散させて用いたりしても構わないが、重合体一次粒子と同時に着色剤一次粒子を凝集させて会合粒子を形成し、トナーとすることが好ましい。この時、ワックスを内包化した重合体一次粒子を用いるが、必要に応じて2種類以上の重合体一次粒子を用いても良い。また、ここで用いられる着色剤としては、無機顔料又は有機顔料、有機染料のいずれでも良く、またはこれらの組み合わせでもよい。これらの具体的な例としては、カーボンブラック、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエロー、ローダミン系染顔料、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料、モノアゾ系、ジスアゾ系、縮合アゾ系染顔料など、公知の任意の染顔料を単独あるいは混合して用いることができる。フルカラートナーの場合にはイエローはベンジジンイエロー、モノアゾ系、縮合アゾ系染顔料、マゼンタはキナクリドン、モノアゾ系染顔料、シアンはフタロシアニンブルーをそれぞれ用いるのが好ましい。着色剤は、通常、バインダー樹脂100重量部に対して3~20重量部となるように用いられる。

【0022】これらの着色剤も乳化剤の存在下で水中に乳化させエマルションの状態で用いるが、平均粒径としては、0.01~3μmのものを用いるのが好ましい。帯電制御剤としては、公知の任意のものを単独ないしは併用して用いることができる。カラートナー適応性(帯電制御剤自体が無色ないしは淡色でトナーへの色調障害がないこと)を勘案すると、正荷電性としては4級アノニウム塩化合物が、負荷電性としてはサリチル酸もしくはアルキルサリチル酸のクロム、亜鉛、アルミニウムなどの金属塩、金属錯体や、ベンジル酸の金属塩、金属錯体、アミド化合物、フェノール化合物、ナフトール化合物、フェノールアミド化合物等が好ましい。その使用量はトナーに所望の帯電量により決定すればよいが、通常はバインダー樹脂100重量部に対し0.01~10重量部用い、更に好ましくは0.1~10重量部用いる。

【0023】本発明では、重合体一次粒子を得る際に、帯電制御剤をワックスと同時にシードとして用いたり、帯電制御剤をモノマー又はワックスに溶解又は分散させて用いても構わないが、重合体一次粒子と同時に帯電制御剤一次粒子を凝集させて会合粒子を形成し、トナーとすることが好ましい。この場合、帯電制御剤も水中で平均粒径0.01~3μmのエマルションとして使用する。添加する時期は、重合体一次粒子と着色剤一次粒子を凝集させる工程で同時に添加して凝集させてもよいし、これらの一次粒子が会合して2次粒子が生成した段階で加えてもよいし、さらには粒径が最終的なトナーの粒径まで会合粒子が成長した後に添加してもよい。

【0024】本発明のトナーを製造するに当たっては、

凝集粒子の粒径が実質的に最終的なトナーの粒径まで成長した後に、更に同種又は異なった種類のバインダー樹脂エマルションを添加し、粒子を表面に付着させることにより、表面近傍のトナー性状を修飾する事も可能である。また、本発明のトナーは、必要により流動化剤等の添加剤と共にもちいることができ、そのような流動化剤としては、具体的には、疎水性シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム等の微粉末を挙げることができ、通常、バインダー樹脂100重量部に対して、0.01~5重量部、好ましくは0.1~3重量部用いられる。

【0025】さらに、本発明のトナーは、マグネタイト、フェライト、酸化セリウム、チタン酸ストロンチウム、導電性チタニア等の無機微粉末やスチレン樹脂、アクリル樹脂等の抵抗調節剤や滑剤などが内添剤又は外添剤として用いられる。これらの添加剤の使用量は所望する性能により適宜選定すれば良く、通常バインダー樹脂100重量部に対し0.05~10重量部程度が好適である。

【0026】本発明の静電荷像現像用トナーは2成分系現像剤又は非磁性1成分系現像剤のいずれの形態で用いてもよい。2成分系現像剤として用いる場合、キャリアとしては、鉄粉、マグネタイト粉、フェライト粉等の磁性物質またはそれらの表面に樹脂コーティングを施したものや磁性キャリア等公知のものを用いることができる。樹脂コーティングキャリアの被覆樹脂としては一般的に知られているスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレンアクリル共重合系樹脂、シリコーン樹脂、変性シリコーン樹脂、フッ素樹脂、またはこれらの混合物等が利用できる。

【0027】

【実施例】以下に実施例により本発明を具体的に説明す

ベヘン酸ベヘニルエマルション（平均粒径0.4μm） 21.3部（固形分として）

脱イオン水（ワックスエマルション中の水分を含む） 404.9部

【0031】その後、下記のモノマー類、乳化剤水溶液、開始剤を添加し、5時間乳化重合を行った。

【0032】

【表2】

（モノマー類）

スチレン	64部
アクリル酸ブチル	36部
アクリル酸	3部
トリクロロプロモメタン	1.3部
乳化剤水溶液 (開始剤)	12部

2%過酸化水素水溶液 43.0部

樹脂エマルションA

帶電制御剤ボントロンS-34（10%分散液） 0.65部（固形分として）

て）

フタロシアニンブルーの水分散液

る。以下の例で「部」とあるのは「重量部」を意味する。また、重合体粒子の平均粒径及び分子量は、それぞれ下記の方法により測定した。

平均粒径：日機装社製マイクロトラックUPA又はコールター社製コールターカウンターマルチサイザ-II型によって測定した。

重量平均分子量：ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。（溶媒：THF、検量線：標準ポリスチレン）

【0028】得られたトナーは定着試験を下記の方法により実施した。未定着のトナー像を担持した記録紙を用意し、加熱ローラの表面温度を100°Cから190°Cまで変化させ、定着ニップ部に搬送し、排出されたときの定着状態を観察した。定着時に加熱ローラにトナーのオフセットが生じず、定着後の記録紙上のトナーが十分に記録紙に接着している温度領域を定着温度領域とする。このオフセットが生じない定着温度の下限温度をTL、上限温度をTUとしたとき、TU-TLをその定着温度幅とした。定着機は下記方法1又は2を用いた。

（方法1）定着機の加熱ローラは、離型層がFEPでできており、ニップ幅は5mmで評価した。（方法2）定着機の加熱ローラは、離型層がPFA（テトラフルオロエチレン-パフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）でできており、ニップ幅は4mmで評価した。

【0029】実施例1

<重合体一次粒子の製造>攪拌装置、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えたガラス製反応器に以下のワックスエマルション、脱塩水を仕込み、窒素気流下で90°Cに昇温した。

【0030】

【表1】

2%アスコルビン酸水溶液 43.0部

【0033】重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体一次粒子エマルションを得た。（以下、樹脂エマルションAと略す。）

得られたエマルションの平均粒子径は257nm、重合体の重量平均分子量は42000であった。得られたエマルションの断面をTEMで観察したところ、ワックスが樹脂で内包化されているのが観察された。

<会合粒子の形成（トナーの調製）、及び評価>

【0034】

【表3】

120部（固形分として）

6.7部（固形分として）

)

【0035】以上の混合物をディスパーザーで分散攪拌しながら塩化ナトリウム水溶液（固形分として9部）を加え20℃で1.5時間保持した。その後、更に攪拌しながら45℃に昇温して0.5時間保持し、更に会合粒子の結合強度を上げるために、95℃に昇温して5時間保持した。その後得られた会合粒子のスラリーを冷却し、桐山ロートで濾過、水洗し、凍結乾燥することにより平均粒径6.9μmのトナーを得た。このようにして得られたトナーを方法2で評価したところ115～190℃以上定着した。

【0036】実施例2

ワックスエマルションとして、ノニオン系界面活性剤で乳化した精製パラフィン（平均粒径0.42μm）を使

ベヘン酸ベヘニルエマルション（平均粒径0.8μm） 10.6部（固形分として）

脱イオン水（ワックスエマルション中の水分を含む） 352.3部

【0039】その後、下記のモノマー類、乳化剤水溶液、開始剤を添加し、5時間乳化重合を行った。

【0040】

【表5】

（モノマー類）

ステレン	75部
アクリル酸ブチル	25部
アクリル酸	3部
トリクロロプロモメタン	0.5部
乳化剤水溶液	26部

（開始剤）

2%過酸化水素水溶液 43.2部

樹脂エマルションC

帶電制御剤フェノールアミド化合物（20%分散液） 0.65部（固形分として）

フタロシアニンブルーの水分散液（）

110部（固形分として）

6.7部（固形分として）

【0043】以上の混合物をディスパーザーで分散攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液（固形分として0.4部）を加え20℃で1.5時間保持した。その後、更に攪拌しながら60℃に昇温して0.5時間保持し、更に会合粒子の結合強度を上げるために、95℃に昇温して5時間保持した。その後得られた会合粒子のスラリーを冷却し、桐山ロートで濾過、水洗し、凍結乾燥することによりトナーを得た。このようにして得られたトナーを方

ドデシルベンゼンスルホン酸

脱イオン水（ワックスエマルション中の水分を含む） 315.3部

0.3部

【0046】重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体一次粒子エマルションを得た。（以下、樹脂エマルションDと略す。）

得られたエマルションの平均粒子径は219nm、重合体の重量平均分子量は60000であった。

【0047】<会合粒子の形成（トナーの調製）、及び

用して樹脂エマルション（樹脂エマルションBと呼ぶ）を製造する以外は実施例1と同様にして、樹脂エマルション、トナー粒子を製造した。このようにして得られたトナーは、平均粒径6.1μmであり、これを方法2で評価したところ100～190℃以上定着した。

【0037】実施例3

<重合体一次粒子の製造>攪拌装置、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えたガラス製反応器に以下のワックスエマルション、脱塩水を仕込み、窒素気流下で90℃に昇温した。

【0038】

【表4】

【0041】重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体一次粒子エマルションを得た。（以下、樹脂エマルションCと略す。）

得られたエマルションの平均粒子径は244nm、重合体の重量平均分子量は59000であった。得られたエマルションの断面をTEMで観察したところ、ワックスが樹脂で内包化されているのが観察された。

<会合粒子の形成（トナーの調製）、及び評価>

【0042】

【表6】

法2で評価したところ140～190℃以上定着した。

【0044】比較例1

<重合体一次粒子の製造>攪拌装置、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えたガラス製反応器に以下の乳化剤、脱塩水を仕込みんだ以外は、実施例3と同様にして乳化重合を行った。

【0045】

【表7】

評価>樹脂エマルションCを樹脂エマルションD100部（固形分として）とドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムで乳化したベヘン酸ベヘニルエマルション10部（固形分として）（平均粒径0.44μm）にした以外は実施例3と同様にして、トナー粒子を製造した。このようにして得られたトナーは平均粒径6.0μmであ

り、これを方法2で評価したところ152～190℃以上定着した。このように、ワックスを内包化したトナーを用いた実施例3と、ワックスを凝集時に共凝集したトナーを用いた比較例1を比較すると、比較例1の方が定着下限温度TLが高くなり、定着温度幅も小さくなつた。

【0048】比較例2

樹脂エマルションCを樹脂エマルションD100部(固形分として)にした以外は実施例3と同様にして、トナー粒子を製造した。このようにして得られたトナーは、平均粒径5.3μmであり、これを方法2で評価したところ160～190℃以上定着した。このように、ワックスを内包化したトナーを用いた実施例3と、ワックスなしのトナーを用いた比較例2を比較すると、比較例2の方が定着下限温度TLが高くなり、定着温度幅も小さくなつた。

【0049】実施例4

モノマーを下記のように変更した以外は、実施例3と同様にして、樹脂エマルションE、トナー粒子を製造した。

【0050】

【表8】(モノマー類)

スチレン	79部
アクリル酸ブチル	21部
アクリル酸	3部
トリクロロプロモメタン	0.5部

【0051】このようにして得られたトナーは、平均粒径8.1μmであり、これを方法2で評価したところ148～190℃以上定着した。

【0052】比較例3

モノマーを下記のように変更した以外は、比較例1と同様にして、樹脂エマルションF及びトナー粒子を製造し
ベヘン酸ベヘニルエマルション(平均粒径0.42μm) 21.3部(固形
分として)

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	0.5部
脱イオン水(ワックスエマルション中の水分を含む)	396.9部

【0058】その後、下記のモノマー類、乳化剤水溶液、開始剤を添加し、5時間乳化重合を行った。

【0059】

【表11】

(モノマー類)

スチレン	72部
アクリル酸ブチル	28部
アクリル酸	3部
トリクロロプロモメタン	0.5部
乳化剤水溶液 (開始剤)	26部
2%過酸化水素水溶液	43.2部
2%アスコルビン酸水溶液	43.2部

アルキル変性シリコーンエマルション(平均粒径0.27μm) 21.1部(固

た。

【0053】

【表9】(モノマー類)

スチレン	79部
アクリル酸ブチル	21部
アクリル酸	3部
トリクロロプロモメタン	0.5部

【0054】このようにして得られたトナーは、平均粒径5.9μmであり、これを方法2で評価したところ168～190℃以上定着した。このように、ワックスを内包化したトナーを用いた実施例4と、ワックスを凝集時に共凝集したトナーを用いた比較例3を比較すると、比較例3の方が定着下限温度TLが高くなり、定着温度幅も小さくなつた。

【0055】比較例4

樹脂エマルションEを樹脂エマルションF100部(固形分として)にした以外は実施例4と同様にして、トナー粒子を製造した。このようにして得られたトナーは、平均粒径4.9μmであり、これを方法2で評価したところ170～190℃以上定着した。このように、ワックスを内包化したトナーを用いた実施例4と、ワックスなしのトナーを用いた比較例4を比較すると、比較例4の方が定着下限温度TLが高くなり、定着温度幅も小さくなつた。

【0056】実施例5

<重合体一次粒子の製造>攪拌装置、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えたガラス製反応器に以下のワックスエマルション、脱塩水を仕込み、窒素気流下で90℃に昇温した。

【0057】

【表10】

ベヘン酸ベヘニルエマルション(平均粒径0.42μm)	21.3部(固形分として)
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	0.5部
脱イオン水(ワックスエマルション中の水分を含む)	396.9部

【0060】重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体一次粒子エマルションを得た。(以下、樹脂エマルションGと略す。)

得られたエマルションの平均粒子径は144nm、重合体の重量平均分子量は74000であった。得られたエマルションの断面をTEMで観察したところ、ワックスが樹脂で内包化されているのが観察された。同様にして攪拌装置、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えたガラス製反応器に以下のワックスエマルションを仕込んだ以外は樹脂エマルションGと同様に乳化重合を行い、エマルションHを得た。

【0061】

【表12】

形分として)

脱イオン水（ワックスエマルション中の水分を含む）

392. 2部

【0062】得られたエマルションの平均粒子径は28
4nm、重合体の重量平均分子量は150000であつた。得られたエマルションの断面をTEMで観察したところ、ワックスが樹脂で内包化されているのが観察され

樹脂エマルションG

樹脂エマルションH

荷電制御剤ポントロンS-34（10%分散液）
て）

フタロシアニンブルーの分散液

）

【0064】以上の混合物をディスパーザーで分散攪拌しながら20°Cで1.5時間保持した。その後、更に攪拌しながら55°Cに昇温して0.5時間保持し、更に会合粒子の結合強度を上げるために、95°Cに昇温して5時間保持した。その後得られた会合粒子のスラリーを冷却し、桐山ロートで濾過、水洗し、凍結乾燥することによりトナーを得た。このようにして得られたトナーは平均粒径5.9μmであり、これを方法1で評価したところ115~187°Cで定着した。

【0065】実施例6

ワックスエマルションとして、モンタン酸グリセライドをノニオン系界面活性剤で乳化したエマルション（平均粒径0.27μm）を使用して樹脂エマルション（樹脂エマルションIと呼ぶ）を製造する以外は実施例5と同様にして、樹脂エマルション、トナー粒子を製造した。このようにして得られるトナーを方法1で評価したところ120~190°Cで定着した。

【0066】実施例7

ワックスエマルションとして、ポリエチレン系ワックスエマルション（東邦化学（株）製 ハイテックE5403B、平均粒径0.04μm）を、モノマー類として下記モノマー類を使用する以外は実施例5と同様にして、樹脂エマルション（樹脂エマルションJと呼ぶ）、トナー粒子を製造した。このようにして得られたトナーを方法1で評価したところ138°Cで定着した。

【0067】

【表14】

（モノマー類）

た。

<会合粒子の形成（トナーの調製）、及び評価>

【0063】

【表13】

6.0部（固形分として）

6.0部（固形分として）

0.65部（固形分として）

6.7部（固形分として）

ステレン

8.0部

アクリル酸ブチル

2.0部

アクリル酸

3部

トリクロロプロモメタン

1部

（開始剤）

2%過酸化水素水溶液 4.3.4部

2%アスコルビン酸水溶液 4.3.4部

【0068】実施例8

ワックスエマルションとして、ポリエチレン系ワックスエマルション（東邦化学（株）製、ハイテックE103N、平均粒径0.03μm）を使用して樹脂エマルション（樹脂エマルションKと呼ぶ）を製造する以外は実施例7と同様にして、樹脂エマルション、トナー粒子を製造した。このようにして得られたトナーを方法1で評価したところ140°Cで定着した。

【0069】実施例9

ワックスエマルションとして、モンタン酸グリセライドとベヘン酸ベヘニルの混合物をノニオン系界面活性剤で乳化したエマルション（平均粒径0.43μm）を使用して樹脂エマルション（樹脂エマルションLと呼ぶ）を製造する以外は実施例7と同様にして、樹脂エマルション、トナー粒子を製造した。このようにして得られたトナーを方法1で評価したところ140°Cから190°Cで定着した。

【0070】実施例で用いた樹脂エマルションA~Lをまとめて次表に示す。

【0071】

【表15】

表 重合体一次粒子

樹脂エマルション	ワックス	ワックス量	平均粒径(μm)	重量平均分子量
A	ベヘン酸ベヘニル	20部	257	42000
B	精製バラフィン	20部	222	74000
C	ベヘン酸ベヘニル	10部	244	59000
D	なし	—	219	60000
E	ベヘン酸ベヘニル	10部	254	58000
F	なし	—	227	61000
G	ベヘン酸ベヘニル	20部	144	74000
H	アルキル変性シリコーン	20部	284	150000
I	モンタン酸グリセライド	20部	150	59000
J	ポリエチレン系ワックス (ハイテック E5403B)	20部	100	53000
K	ポリエチレン系ワックス (ハイテック E103N)	20部	90	44000
L	モンタン酸グリセライド /ベヘン酸ベヘニル	20部	180	53000

【0072】

【発明の効果】本発明では、ワックスを重合体一次粒子に内包化する事で、加熱ローラー定着法においても十分な非オフセット域を持ち、OHP透明性及び画像の光沢性が良好なトナーを得ることができる。すなわち実施例3では、ワックスを内包化することで、定着温度幅は140～190℃以上という広範囲であったのに対し、比較例1では、同じ量のワックスを共凝集した場合、定着温度幅は152～190℃以上と定着下限温度が高めになった。本発明では、このように同じ組成でも、ワックスの存在のしかたにより定着温度に差が出る事を見いだした。また、比較例2においては、実施例3に対してワックスを全く含有しないトナーを合成し評価したところ、定着温度幅は160～190℃以上と、さらに定着下限温度は高くなり、定着温度幅が小さくなった。この

ようにワックスをトナーに含有させることで定着下限温度は低くなり、定着温度幅も広くなるが、特にワックスを内包化する事でその効果が大きいことを見いだした。同様に樹脂のモノマー組成すなわちTgの異なる場合であるが、実施例4では、ワックスを内包化することで、定着温度幅は148～190℃以上であったのに対し、比較例3では、同じ量のワックスを共凝集した場合、定着温度幅は168～190℃以上と定着下限温度が高めになり、やはり同じ組成でも、ワックスの存在のしかたにより定着温度に差が出る事を確認した。また、比較例4においては、実施例4に対してワックスを全く含有しないトナーを合成し評価したところ、定着温度幅は170～190℃以上と、さらに定着下限温度は高くなり、定着温度幅が小さくなった。

フロントページの続き

(72)発明者 赤井 日出子
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 高橋 徳明
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

Fターム(参考) 2H005 AA06 AA15 AB03 AB06 CA13
CA14 DA01 DA06 DA10 EA05
EA07

ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER

Patent Number: JP2001027821
Publication date: 2001-01-30
Inventor(s): MARUYAMA KAZUNORI;; KOKUBO TAKASHI;; AKAI HIDEKO;; TAKAHASHI NORIAKI
Applicant(s): MITSUBISHI CHEMICALS CORP
Requested Patent: □ JP2001027821
Application Number: JP19990176336 19990623
Priority Number(s):
IPC Classification: G03G9/08; G03G9/097; G03G9/087
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrostatic charge image developing toner excellent in fixability and anti-offsetting property.

SOLUTION: The electrostatic charge image developing toner comprises aggregates of particles containing at least primary particles of a polymer, which have a structure which substantially includes a wax and is obtained by seed polymerization using a wax emulsion whose average particle diameter is preferably 0.01-3 &mu m as seed particles.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-027821

(43)Date of publication of application : 30.01.2001

(51)Int.CI.

G03G 9/08

G03G 9/097

G03G 9/087

(21)Application number : 11-176336

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 23.06.1999

(72)Inventor : MARUYAMA KAZUNORI

KOKUBO TAKASHI

AKAI HIDEKO

TAKAHASHI NORIAKI

(30)Priority

Priority number : 10176975 Priority date : 24.06.1998 Priority country : JP
11132469 13.05.1999

JP

(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrostatic charge image developing toner excellent in fixability and anti-offsetting property.

SOLUTION: The electrostatic charge image developing toner comprises aggregates of particles containing at least primary particles of a polymer, which have a structure which substantially includes a wax and is obtained by seed polymerization using a wax emulsion whose average particle diameter is preferably 0.01–3 µm as seed particles.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.05.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS**[Claim(s)]**

[Claim 1] The toner for electrostatic-charge image development characterized by being the structure to which this polymer primary particle included the wax inside substantially in the toner for electrostatic-charge development which consists of a particle floc which contains a polymer primary particle at least.

[Claim 2] The toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 characterized by this polymer primary particle being a polymer particle obtained by the seed polymerization which made the wax emulsion the seed particle.

[Claim 3] the mean particle diameter of this wax emulsion -- 0.01 micrometers -3micrometer it is -- toner for electrostatic-charge image development according to claim 2 characterized by things

[Claim 4] The toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 3 characterized by this polymer primary particle having an acid polar group or a basic polar group.

[Claim 5] The toner for electrostatic-charge image development given in any 1 term of the claims 1-4 characterized by carrying out 1 weight section -40 weight section content of this wax to the binder resin 100 weight section in a particle into this polymer primary particle.

[Claim 6] The manufacturing method of the toner for electrostatic-charge image development characterized by adding serially the monomer mixture containing the monomer which has an acid polar group or a basic polar group under existence of a wax, performing a seed emulsion polymerization, mixing the polymer primary-particle dispersion liquid subsequently obtained and the dispersion liquid containing a coloring agent primary particle, carrying out particle condensation, and considering as a meeting particle. .

[Claim 7] The manufacturing method of the toner for electrostatic-charge image development characterized by adding serially the monomer mixture containing the monomer which has an acid polar group or a basic polar group under existence of a wax, performing a seed emulsion polymerization, mixing the polymer primary-particle dispersion liquid subsequently obtained and the dispersion liquid containing an electrification control agent primary particle, carrying out particle condensation, and considering as a meeting particle.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

**Japan Patent Office is not responsible for any
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION**[Detailed Description of the Invention]**

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the toner for electrostatic-charge image development used for the copying machine and printer of an electrophotography method. In more detail, it excels in fixing nature, offset-proof nature, and a blocking resistance, and the glossiness of the acquired picture and OHP transparency are related with the good toner for electrostatic-charge image development.

[0002]

[Description of the Prior Art] In a xerography, conventionally, the toner for electrostatic-charge image development used widely carried out melting kneading of the mixture which contains carbon black, a coloring agent like a pigment, an electrification control agent, and/or the magnetic substance in styrene / acrylate system copolymer with the extruder, and, generally has been manufactured by subsequently grinding and classifying. However, substantially, the limitation was in particle-size control of a toner, and the conventional toner obtained by the above methods of melting kneading / grinding was difficult to manufacture the toner of a mean particle diameter 8 micrometers or less with the sufficient yield especially, and 10 micrometers or less, in order to attain high resolutionization required of electrophotography from now on, it was not able to be called sufficient thing.

[0003] Moreover, although the method of blending the wax of low softening temperature in a toner at the time of kneading was proposed in order to attain low-temperature fixing nature, in the method of kneading/grinding, about 5% of blend is a limitation, and the toner of sufficient low-temperature fixing performance was not able to be obtained. The problem of particle-size control is conquered, and in order to attain high resolution, the manufacture method of the toner by the emulsion polymerization/condensation method is proposed by JP,63-186253,A. However, a limitation is in the amount of the wax which can be introduced at a condensation process also in this method, and sufficient improvement effect was not acquired about low-temperature fixing nature. That is, if the addition of a wax was increased when this invention persons shook and examined the addition of a wax based on this patent, the particle size distribution of the obtained toner becomes two mountains, or there is a trouble of fines 1 micrometer or less remaining, and a classification process is needed after a condensation process. although the method indicated by JP,6-329947,A is the method of obtaining the narrow floc of a particle size distribution by adding the organic solvent which carries out the infinite dissolution in a flocculant, simultaneously water at a condensation process, since there are many controlling factors, its repeatability is bad, and it is large -- there is a problem of ** [of the burden of waste water treatment]

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention conquers the fault of the toner for electrostatic-charge image development used conventionally, and aims at offering the new toner to which high resolution, low-temperature fixing nature, and offset-proof nature are satisfied.

[0005]

[Means for Solving the Problem] As a result of examining the above-mentioned technical problem wholeheartedly, by using the polymer primary particle obtained [consider / a wax emulsion / as seed] by carrying out an emulsion polymerization, this invention persons found out that the above-mentioned technical problem was solvable, and reached this invention. Namely, this invention is set to the toner for electrostatic-charge image development which mainly consists of a particle floc which contains a polymer primary particle at least. the toner for electrostatic-charge image development characterized by this polymer primary particle having the structure which included the wax inside substantially -- and Add serially the monomer mixture containing the monomer which has an acid polar group or a basic polar group under existence of a wax, and a seed emulsion polymerization is performed. Subsequently, it consists in the manufacturing method of the toner for electrostatic-charge image development characterized by mixing the dispersion liquid containing the polymer primary-particle dispersion liquid, coloring agent primary particle, and/or

electrification control agent particle which were obtained, carrying out particle condensation, and considering as a meeting particle.

[0006]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, this invention is explained in detail. Although the arbitrary things of well-known waxes can be used for the wax used as seed by this invention Specifically Olefin system waxes, such as low molecular weight polyethylene, low molecular weight polypropylene, and a polyethylene copolymer, The ester system wax which has long-chain aliphatic machines, such as paraffin wax, behenic acid behenyl, montanoic acid ester, and stearin acid stearyl The ketone which has long-chain alkyl groups, such as vegetable system waxes, such as hydrogenation castor oil carnauba wax, and a distearyl ketone Higher-fatty-acid amides, such as long-chain-fatty-acid polyhydric alcohol, such as higher fatty acids, such as silicone which has an alkyl group, and stearin acid, a long-chain fat acid alcohol, and a pentaerythritol, and a partial ester object of those, oleic amide, and octadecanamide, etc. are illustrated. In order to improve fixing nature in these waxes, the melting point of desirable one is a wax 100 degrees C or less, the melting point of a still more desirable wax is the range of 40 to 90 degree C, and especially a desirable thing is the range of 50 to 80 degree C. If the melting point exceeds 100 degrees C, the effect of fixing temperature reduction will become scarce.

[0007] The wax particle used by this invention emulsifies the above-mentioned wax under existence of a well-known cationic surface active agent, an anionic surface active agent, and at least one emulsifier chosen from nonionic surface active agents, and is obtained. These surfactants may use two or more sorts together. As an example of a cationic surface active agent, dodecyl ammoniumchloride, a dodecyl ammonium star's picture, a dodecyl trimethylammonium star's picture, dodecyl pyridinium chloride, a dodecyl pyridinium star's picture, a hexadecyl trimethylammonium star's picture, etc. are raised.

[0008] Moreover, as an example of an anionic surface active agent, fatty-acid soap, such as a sodium stearate and dodecanoic acid sodium, a sodium dodecyl sulfate, sodium dodecylbenzenesulfonate, a sodium lauryl sulfate, etc. are raised.

[0009] Furthermore, as an example of a nonionic surface active agent, the dodecyl polyoxyethylene ether, the hexadecyl polyoxyethylene ether, the nonylphenyl polyoxyethylene ether, the lauryl polyoxyethylene ether, the sorbitan MONOOREATO polyoxyethylene ether, monochrome decanoyl cane sugar, etc. are raised.

[0010] In this invention, these waxes are distributed under existence of an emulsifier, it considers as an emulsion, and the seed polymerization of a resin is presented. The mean particle diameter of a wax emulsion is 0.01 micrometers. - 3micrometer 0.03-1 micrometer of 0.05-0.8-micrometer things is used suitably desirable still more preferably especially. In addition, a mean particle diameter can be measured using the micro truck UPA by Nikkiso Co., Ltd. The mean particle diameter of a wax emulsion is 3 micrometers. Since the mean particle diameter of the polymer particle obtained by carrying out a seed polymerization becomes large too much in being large, for the use of which high resolution is required as a toner, it is unsuitable. Moreover, the mean particle diameter of an emulsion is 0.01 micrometers. In being small, since the wax content in the polymer primary particle after a seed polymerization becomes low too much, the effect of a wax becomes low.

[0011] In carrying out a seed emulsion polymerization under existence of a wax emulsion, a polymerization is advanced within the emulsion containing a wax by adding serially the monomer (the monomer which has an acid polar group, or monomer which carries out basic *****) which has a polar group, and other monomers. Under the present circumstances, you may add separately, plurality carries out monomer mixture beforehand, and monomers may be added. Furthermore, it is also possible to change monomer composition during monomer addition. Moreover, you may add as it is and a monomer can also be beforehand added as water, a surfactant, etc. and emulsified liquid mixed and adjusted. As a surfactant, one sort or two sorts or more of combined use systems are chosen from the aforementioned surfactant.

[0012] In going on a seed emulsion polymerization, you may add an emulsifier to a constant-rate wax emulsion. Moreover, any after monomer, simultaneous addition, and monomer addition are sufficient as the addition time of a polymerization initiator before monomer addition, and even if it is the combination of these addition methods, it is not cared about.

[0013] Although the polymer primary particle obtained as mentioned above is a polymer particle of the form which included the wax substantially, as the morphology, the core-shell type, the phase separation type, the occlusion type, etc. may take which form, and it may be the mixture of these forms. Especially a desirable thing is a core-shell type. a wax -- usually -- the binder resin 100 weight section -- receiving -- 1 it uses in weight section - 40 weight section -- having -- desirable -- 2 weight sections - 35 weight section -- it is used in 5 weight sections - 30 weight section still more preferably Moreover, in the range which does not separate from the meaning of this invention, you may use simultaneously components other than a wax, for example, a pigment, an electrification control agent, etc. as seed.

Furthermore, a monomer or a wax may be dissolved or distributed and a coloring agent may be used for it.

[0014] The monomer which has sulfonic groups which have carboxyl groups, such as an acrylic acid, a methacrylic acid, a maleic acid, a fumaric acid, and a cinnamic acid, such as a monomer and sulfonation styrene, as a monomer which has the acid polar group used by this invention is raised.

[0015] moreover, as a monomer which has a basic polar group Amino styrene and the 4th class salt of its, a vinylpyridine, a vinyl pyrrolidone, The nitrogen content heterocycle content monomer of **, dimethylamino ethyl acrylate, The acrylic ester which has amino groups, such as diethylamino ethyl methacrylate, (meta), and the acrylic ester which has the ammonium salt which formed these amino groups into 4 class (meta) -- further Acrylamide, N-propyl acrylamide, N, and N-dimethyl acrylamide, N, and N-dipropyl acrylamide, N, and N-dibutyl acrylamide and an acrylic-acid amide can be mentioned.

[0016] As other comonomers, styrene, a methyl styrene, chloro styrene, Dichloro styrene, p-tert-butyl styrene, p-n-butyl styrene, Styrene, such as p-n-nonyl styrene, a methyl acrylate, an ethyl acrylate, An acrylic-acid propyl, acrylic-acid n-butyl, isobutyl acrylate, Acrylic-acid hydroxyethyl, acrylic-acid ethylhexyl, a methyl methacrylate, Acrylic esters (meta), such as an ethyl methacrylate, a methacrylic-acid propyl, methacrylic-acid n-butyl, a methacrylic-acid isobutyl, methacrylic-acid hydroxyethyl, and methacrylic-acid ethylhexyl, can be mentioned. In this, styrene, especially butyl acrylate, etc. are desirable.

[0017] these monomers -- independence -- or although mixed and used, 40 to 80 degree C and a bird clapper have the desirable glass transition temperature of a polymer in that case If a glass transition temperature exceeds 80 degrees C, fixing temperature will become high too much, or a problem and a bird clapper have aggravation of OHP transparency, when the glass transition temperature of a polymer is less than 40 degrees C on the other hand, the preservation stability of a toner becomes bad too much, and a problem is produced. In this invention, an acrylic acid is used as a monomer with an acid polar group, and styrene, an acrylic ester, and a methacrylic ester are suitably used as other monomers.

[0018] As a polymerization initiator, potassium persulfate, a sodium persulfate, an ammonium persulfate, The redox initiator which combined reducing agents, such as sodium hydrogen sulfite, by using the persulfate of **, and these persulfates as one component, A hydrogen-peroxide, 4, and 4'-azobis cyano valeric acid, t-butyl hydroperoxide, A redox-initiator system [which was combined with reducing agents, such as ferrous salt by using a water-soluble polymerization initiator and these water-soluble polymerization nature initiators, such as cumene hydro pay oxide, as one component], benzoyl-peroxide, 2, and 2'-azobisisobutyronitril etc. is used. You may add in a polymerization system before monomer addition at which time after addition, and simultaneous and addition, and these polymerization initiators may combine these addition methods if needed.

[0019] Although a well-known chain transfer agent can be used if needed, as a concrete example of such a chain transfer agent, t-dodecyl mercaptan, 2-mercaptopropanol, a diisopropyl xanthogen, a carbon tetrachloride, a TORIKURORO bromomethane, etc. are raised with this invention. Independent or two or more kinds of combined use are sufficient as a chain transfer agent, and it is used zero to 5% of the weight to a polymerization nature monomer.

[0020] The range of the mean particle diameter of a polymer primary particle is usually 0.05 micrometers - 3 micrometers, and it is 0.1 micrometers - 0.5 micrometers still more preferably 0.1 micrometers - 1 micrometer preferably. In addition, a mean particle diameter can be measured using UPA. Particle size is 0.05 micrometers. It becomes [control of condensation speed] difficult and is not desirable if it becomes small. Moreover, since the toner particle size obtained by condensing will become large too much if larger than 3 micrometers, for the use of which high resolution is required as a toner, it is unsuitable.

[0021] Although a pigment may be used as seed simultaneously with a wax, or a monomer or a wax may be dissolved or distributed and a coloring agent may be used for it in this invention in case a polymer primary particle is obtained, it is desirable to make a coloring agent primary particle condense simultaneously with a polymer primary particle, to form a meeting particle, and to consider as a toner. Although the polymer primary particle which endocyst-ized the wax is used at this time, you may use two or more kinds of polymer primary particles if needed. Moreover, as a coloring agent used here, any of an inorganic pigment or an organic pigment, and an organic dye are sufficient, or such combination is sufficient. independent [in well-known arbitrary stain pigments, such as carbon black, the aniline blue, a copper phthalocyanine blue, a Phthalocyanine Green, Hansa yellow, a rhodamine system stain pigment, chrome yellow, a Quinacridone, a benzidine yellow, a rose bengal, a triaryl methane system color, monoazo, a JISUAZO system, and a condensation azo system stain pigment] as these concrete examples -- or it can mix and use As for yellow, it is desirable that in the case of a full color toner a benzidine yellow, monoazo, a condensation azo system stain pigment, and a Magenta use a Quinacridone and a monoazo stain pigment, and cyanogen uses a copper phthalocyanine blue, respectively. Usually, a coloring agent is used so that it may become 3 - 20 weight section to the binder resin 100 weight section.

[0022] Although these coloring agents are also made to emulsify underwater and are used in the state of an emulsion under existence of an emulsifier, as a mean particle diameter, it is 0.01-3 micrometers. It is desirable to use a thing, independent [in well-known arbitrary things] as an electrification control agent -- it is -- carrying out -- it can use together and use When color toner adaptability (the color tone obstacle to a toner should not have the electrification control agent itself in colorlessness or light color) is taken into consideration, as right electric charge nature, a quaternary-ammonium-salt compound has a metal salt with the chromium of a salicylic acid or an alkyl salicylic acid, zinc, aluminum, etc., a metal complex, the metal salt of a benzilic acid and a metal complex, an amide compound, a phenolic compound, a naphthol compound, a desirable phenol amide compound, etc. as negative electric charge nature. although what is necessary is just to determine the amount used as a toner with the desired amount of electrifications -- usually -- the binder resin 100 weight section -- receiving -- 0.01 - 10 weight ***** -- further -- desirable -- **** for 0.1 - 10 weight sections

[0023] Although an electrification control agent may be used as seed simultaneously with a wax, or a monomer or a wax may be dissolved or distributed and an electrification control agent may be used for it in this invention in case a polymer primary particle is obtained, it is desirable to make an electrification control agent primary particle condense simultaneously with a polymer primary particle, to form a meeting particle, and to consider as a toner. In this case, an electrification control agent is also 0.01-3 micrometers of mean particle diameters at underwater. It is used as an emulsion. It may add simultaneously, and the stage to add may be made to condense at the process which makes a polymer primary particle and a coloring agent primary particle condense, and may be added in the stage which these primary particles met and the secondary particle generated, and after a meeting particle grows to the particle size of a toner with a still more final particle size, you may add it.

[0024] adding a homotypic or a different binder resin emulsion of a kind further, and making a particle adhere to a front face, after the particle size of a floc grows to the particle size of a final toner substantially in manufacturing the toner of this invention -- the toner near the front face -- it is also possible to embellish a character moreover, the toner of this invention -- the need -- additives, such as a plasticizer, -- having -- it can be -- as such a plasticizer -- concrete -- impalpable powders, such as a hydrophobic silica, titanium oxide, and an aluminum oxide, -- it can mention -- usually -- the binder resin 100 weight section -- receiving -- 0.01 - 5 weight section -- desirable -- 0.1 - 3 weight *****

[0025] Furthermore, as for the toner of this invention, resistance modifiers, lubricant, etc., such as non-subtlety powder, such as a magnetite, a ferrite, a cerium oxide, a strontium titanate, and a conductive titania, and styrene resin, acrylic resin, are used as an inner ** agent or an external additive. 0.05 - 10 weight section grade is [that what is necessary is just to select suitably with the performance for which it asks] usually suitable for the amount of these additives used to the binder resin 100 weight section.

[0026] You may use the toner for electrostatic-charge image development of this invention with which gestalt of a two-component system developer or a nonmagnetic 1 component system developer. When using as a two-component system developer, as a carrier, well-known things, such as what gave resin coating, and a magnetic carrier, can be used for the quality of a magnetic matter or those front faces, such as iron powder, magnetite powder, and ferrite powder. The styrene resin and the acrylic resin which are generally known as a covering resin of a resin coating carrier, a styrene acrylic copolymerization system resin, silicone resin, denaturation silicone resin, fluororesins, or such mixture can be used.

[0027]

[Example] An example explains this invention concretely below. That it is with the "section" in the following examples means the "weight section." Moreover, the mean particle diameter and molecular weight of a polymer particle were measured by the following method, respectively.

Mean particle diameter: It measured with the micro truck [by Nikkiso Co., Ltd.] UPA, or Coulter-counter [by the coal tar company] multi-sizer II type.

Weight average molecular weight: It measured by the gel permeation chromatography (GPC). (Solvent : THF, a calibration curve : standard polystyrene)

[0028] The obtained toner carried out the fixing examination by the following method. The recording paper which supported the non-established toner image is prepared, the skin temperature of a heating roller was changed from 100 degrees C to 190 degrees C, it conveyed in the fixing nip section and the fixing state when being discharged was observed. Offset of a toner does not arise on a heating roller at the time of fixing, but the toner in the record paper of ***** makes the temperature field fully pasted up on the recording paper a fixing temperature field. When minimum temperature of the fixing temperature which this offset does not produce was set to tangent line and upper limit temperature was set to TU, TU-tangent line was made into the fixing temperature width of face. The fixing machine used the following method 1 or 2.

(Method 1) The heating roller of a fixing machine of the mold release layer is made of FEP, and 5mm estimated nip

width of face. (Method 2) The heating roller of a fixing machine of the mold release layer is made of PFA (tetrafluoroethylene perfluoroalkyl vinyl ether copolymer), and 4mm estimated nip width of face.

[0029] The following wax emulsions and desalinated water were taught to the glass reactor equipped with example 1 <manufacture of polymer primary particle> stirring equipment, a heating cooling system, a thickener, and each raw material and assistant preparation equipment, and the temperature up was carried out to 90 degrees C under the nitrogen air current.

[0030]

[Table 1]

Behenic acid behenyl emulsion (0.4 micrometers of mean particle diameters) The 21.3 sections (as a solid content) Deionized water (the moisture in a wax emulsion is included) The 404.9 sections. [0031] Then, the following monomers, emulsifier solution, and the initiator were added and the emulsion polymerization was performed for 5 hours.

[0032]

[Table 2]

(monomers)

Styrene 64 section butyl acrylate 36 section acrylic acid 3 section TORIKURORO bromomethane 1.3 section emulsifier solution The 12 sections (initiator)

2% hydrogen-peroxide-solution solution 2% ascorbic-acid solution of 43.0 sections The 43.0 sections. [0033] It cooled after the polymerization-reaction end and the polymer primary-particle emulsion of opalescence was obtained. (It abbreviates to the resin emulsion A hereafter.)

The weight average molecular weight of 257nm and a polymer of the mean particle diameter of the obtained emulsion was 42000. When the cross section of the obtained emulsion was observed by transverse electromagnetic, it was observed that the wax is endocyst-ized by the resin.

<Formation (manufacture of a toner) of a meeting particle, and evaluation>. [0034]

[Table 3]

Resin emulsion A The 120 sections (as a solid content)

Electrification control agent BONTORON S-34 (10% dispersion liquid) The 0.65 sections (as a solid content)

Water dispersion of a copper phthalocyanine blue The 6.7 sections (as a solid content)

[0035] Carrying out distributed stirring of the above mixture by the De Dis parser, sodium chloride solution (nine sections as a solid content) was added, and it held at 20 degrees C for 1.5 hours. Then, in order to carry out a temperature up to 45 degrees C, to hold for 0.5 hours and to raise the bond strength of a meeting particle further, stirring further, the temperature up was carried out to 95 degrees C, and it held for 5 hours. the slurry of the meeting particle obtained after that -- cooling -- Kiriyama -- filtering, rinsing and freeze-drying with a funnel -- 6.9 micrometers of mean particle diameters The toner was obtained. Thus, when the method 2 estimated the obtained toner, 115-190 degrees C or more were established.

[0036] The resin emulsion and the toner particle were manufactured like the example 1 except manufacturing a resin emulsion (it being called the resin emulsion B) as an example 2 wax emulsion using the refining paraffin (0.42 micrometers of mean particle diameters) emulsified with the Nonion system surfactant. thus, the obtained toner -- 6.1 micrometers of mean particle diameters it is -- when the method 2 estimated this, 100-190 degrees C or more were established

[0037] The following wax emulsions and desalinated water were taught to the glass reactor equipped with example 3 <manufacture of polymer primary particle> stirring equipment, a heating cooling system, a thickener, and each raw material and assistant preparation equipment, and the temperature up was carried out to 90 degrees C under the nitrogen air current.

[0038]

[Table 4]

Behenic acid behenyl emulsion (0.8 micrometers of mean particle diameters) The 10.6 sections (as a solid content)

Deionized water (the moisture in a wax emulsion is included) The 352.3 sections. [0039] Then, the following monomers, emulsifier solution, and the initiator were added and the emulsion polymerization was performed for 5 hours.

[0040]

[Table 5]

(monomers)

Styrene 75 section butyl acrylate 25 section acrylic acid 3 section TORIKURORO bromomethane 0.5 section emulsifier solution The 26 sections (initiator)

2% hydrogen-peroxide-solution solution 2% ascorbic-acid solution of 43.2 sections The 43.2 sections. [0041] It cooled after the polymerization-reaction end and the polymer primary-particle emulsion of opalescence was obtained. (It abbreviates to the resin emulsion C hereafter.)

The weight average molecular weight of 244nm and a polymer of the mean particle diameter of the obtained emulsion was 59000. When the cross section of the obtained emulsion was observed by transverse electromagnetic, it was observed that the wax is endocyst-ized by the resin.

<Formation (manufacture of a toner) of a meeting particle, and evaluation>. [0042]

[Table 6]

Resin emulsion C The 110 sections (as a solid content)

Electrification control agent phenol amide compound (20% dispersion liquid) The 0.65 sections (as a solid content)

Water dispersion of a copper phthalocyanine blue The 6.7 sections (as a solid content)

[0043] Carrying out distributed stirring of the above mixture by the De Dis parser, aluminum-sulfate solution (0.4 sections as a solid content) was added, and it held at 20 degrees C for 1.5 hours. Then, in order to carry out a temperature up to 60 degrees C, to hold for 0.5 hours and to raise the bond strength of a meeting particle further, stirring further, the temperature up was carried out to 95 degrees C, and it held for 5 hours. the slurry of the meeting particle obtained after that -- cooling -- Kiriyama -- the toner was obtained by filtering, rinsing and freeze-drying with a funnel Thus, when the method 2 estimated the obtained toner, 140-190 degrees C or more were established.

[0044] The emulsion polymerization as well as an example 3 was performed except ** which does not teach the following emulsifiers and desalted water to the glass reactor equipped with example of comparison 1 <manufacture of polymer primary particle> stirring equipment, a heating cooling system, a thickener, and each raw material and assistant preparation equipment.

[0045]

[Table 7]

Dodecylbenzenesulfonic acid 0.3 section deionized water (the moisture in a wax emulsion is included) The 315.3

sections. [0046] It cooled after the polymerization-reaction end and the polymer primary-particle emulsion of opalescence was obtained. (It abbreviates to the resin emulsion D hereafter.)

The weight average molecular weight of 219nm and a polymer of the mean particle diameter of the obtained emulsion was 60000.

[0047] The toner particle was manufactured like the example 3 except having made formation (manufacture of a toner) of a meeting particle, and the <evaluation> resin emulsion C into the resin emulsion D100 section (considering as a solid content), and the behenic acid behenyl emulsion 10 section (0.44 micrometers of mean particle diameters) emulsified by sodium dodecylbenzenesulfonate (as a solid content). thus, the obtained toner -- 6.0 micrometers of mean particle diameters it is -- when the method 2 estimated this, 152-190 degrees C or more were established Thus, when the example 3 using the toner which endocyst-ized the wax was compared with the example 1 of comparison using the toner which coagglutinated the wax at the time of condensation, the fixing minimum temperature tangent line became [the direction of the example 1 of comparison] high, and fixing temperature width of face also became small.

[0048] The toner particle was manufactured like the example 3 except having made the example of comparison 2 resin emulsion C into the resin emulsion D100 section (considering as a solid content). thus, the obtained toner -- 5.3 micrometers of mean particle diameters it is -- when the method 2 estimated this, 160-190 degrees C or more were established Thus, toner which endocyst-ized the wax When the used example 3 was compared with the example 2 of comparison using the toner without a wax, the fixing minimum temperature tangent line became [the direction of the example 2 of comparison] high, and fixing temperature width of face also became small.

[0049] The resin emulsion E and the toner particle were manufactured like the example 3 except having changed example 4 monomer as follows.

[0050]

[Table 8] (monomers)

Styrene 79 section butyl acrylate 21 section acrylic acid 3 section TORIKURORO bromomethane The 0.5 sections.

[0051] thus, the obtained toner -- 8.1 micrometers of mean particle diameters it is -- when the method 2 estimated this, 148-190 degrees C or more were established

[0052] The resin emulsion F and the toner particle were manufactured like the example 1 of comparison except having changed example of comparison 3 monomer as follows.

[0053]

[Table 9] (monomers)

Styrene 79 section butyl acrylate 21 section acrylic acid 3 section TORIKURORO bromomethane The 0.5 sections.

[0054] thus, the obtained toner -- 5.9 micrometers of mean particle diameters it is -- when the method 2 estimated this,

168-190 degrees C or more were established. Thus, when the example 4 using the toner which endocyst-ized the wax was compared with the example 3 of comparison using the toner which coagglutinated the wax at the time of condensation, the fixing minimum temperature tangent line became [the direction of the example 3 of comparison] high, and fixing temperature width of face also became small.

[0055] The toner particle was manufactured like the example 4 except having made the example of comparison 4 resin emulsion E into the resin emulsion F100 section (considering as a solid content). thus, the obtained toner -- 4.9 micrometers of mean particle diameters it is -- when the method 2 estimated this, 170-190 degrees C or more were established. Thus, when the example 4 using the toner which endocyst-ized the wax was compared with the example 4 of comparison using the toner without a wax, the fixing minimum temperature tangent line became [the direction of the example 4 of comparison] high, and fixing temperature width of face also became small.

[0056] The following wax emulsions and desalinated water were taught to the glass reactor equipped with example 5 <manufacture of polymer primary particle> stirring equipment, a heating cooling system, a thickener, and each raw material and assistant preparation equipment, and the temperature up was carried out to 90 degrees C under the nitrogen air current.

[0057]

[Table 10]

Behenic acid behenyl emulsion (0.42 micrometers of mean particle diameters) The 21.3 sections (as a solid content) Sodium dodecylbenzenesulfonate 0.5 section deionized water (the moisture in a wax emulsion is included) The 396.9 sections. [0058] Then, the following monomers, emulsifier solution, and the initiator were added and the emulsion polymerization was performed for 5 hours.

[0059]

[Table 11]

(monomers)

Styrene 72 section butyl acrylate 28 section acrylic acid 3 section TORIKURORO bromomethane 0.5 section emulsifier solution The 26 sections (initiator)

2% hydrogen-peroxide-solution solution 2% ascorbic-acid solution of 43.2 sections The 43.2 sections. [0060] It cooled after the polymerization-reaction end and the polymer primary-particle emulsion of opalescence was obtained. (It abbreviates to the resin emulsion G hereafter.)

The weight average molecular weight of 144nm and a polymer of the mean particle diameter of the obtained emulsion was 74000. When the cross section of the obtained emulsion was observed by transverse electromagnetic, it was observed that the wax is endocyst-ized by the resin. Except having taught the following wax emulsions to the glass reactor similarly equipped with stirring equipment, a heating cooling system, a thickener, and each raw material and assistant preparation equipment, the emulsion polymerization was performed like the resin emulsion G, and Emulsion H was obtained.

[0061]

[Table 12]

The alkyl denaturation silicone emulsion (0.27 micrometers of mean particle diameters) 21.1 section (as a solid content)

Deionized water (the moisture in a wax emulsion is included) The 392.2 sections. [0062] The weight average molecular weight of 284nm and a polymer of the mean particle diameter of the obtained emulsion was 150000. When the cross section of the obtained emulsion was observed by transverse electromagnetic, it was observed that the wax is endocyst-ized by the resin.

<Formation (manufacture of a toner) of a meeting particle, and evaluation>. [0063]

[Table 13]

Resin emulsion G The 60 sections (as a solid content)

Resin emulsion H The 60 sections (as a solid content)

Electric charge control agent BONTORON S-34 (10% dispersion liquid) The 0.65 sections (as a solid content)

Water dispersion of a copper phthalocyanine blue The 6.7 sections (as a solid content)

[0064] It held at 20 degrees C for 1.5 hours, carrying out distributed stirring of the above mixture by the De Dis parser. Then, in order to carry out a temperature up to 55 degrees C, to hold for 0.5 hours and to raise the bond strength of a meeting particle further, stirring further, the temperature up was carried out to 95 degrees C, and it held for 5 hours. the slurry of the meeting particle obtained after that -- cooling -- Kiriyama -- the toner was obtained by filtering, rinsing and freeze-drying with a funnel thus, the obtained toner -- 5.9 micrometers of mean particle diameters it is -- when the method 1 estimated this, it was established at 115-187 degrees C

[0065] The resin emulsion and the toner particle were manufactured like the example 5 except manufacturing a resin

emulsion (it being called the resin emulsion I) as an example 6 wax emulsion using the emulsion (0.27 micrometers of mean particle diameters) which emulsified montanoic acid glyceride with the Nonion system surfactant. Thus, when the method 1 estimated the toner obtained, it was established at 120-190 degrees C.

[0066] The resin emulsion (it is called the resin emulsion J) and the toner particle were manufactured like the example 5 except using a polyethylene system wax emulsion ([by Toho Chemical Co., Ltd.] high-tech E5403B, 0.04 micrometers of mean particle diameters) as an example 7 wax emulsion, and using the following monomers as monomers. Thus, when the method 1 estimated the obtained toner, it was established at 138 degrees C.

[0067]

[Table 14]

(monomers)

Styrene 80 section butyl acrylate 20 section acrylic acid 3 section TORIKURORO bromomethane The one section (initiator)

2% hydrogen-peroxide-solution solution 2% ascorbic-acid solution of 43.4 sections The 43.4 sections. [0068] The resin emulsion and the toner particle were manufactured like the example 7 except manufacturing a resin emulsion (it being called the resin emulsion K) as an example 8 wax emulsion using a polyethylene system wax emulsion (Toho Chemical Co., Ltd. make, high-tech E 103 Ns, 0.03 micrometers of mean particle diameters). Thus, when the method 1 estimated the obtained toner, it was established at 140 degrees C.

[0069] The resin emulsion and the toner particle were manufactured like the example 7 except manufacturing a resin emulsion (it being called the resin emulsion L) as an example 9 wax emulsion using the emulsion (0.43 micrometers of mean particle diameters) which emulsified the mixture of montanoic acid glyceride and behenic acid behenyl with the Nonion system surfactant. Thus, when the method 1 estimated the obtained toner, it was established at 140 to 190 degrees C.

[0070] Resin emulsion A-L used in the example is collectively shown in the following **.

[0071]

[Table 15]

表 薄合体一次粒子

樹脂エマ ルション	ワックス	ワックス 量	平均粒径 (nm)	重量平均 分子量
A	ベヘン酸ベヘニル	20部	257	42000
B	精製バラフィン	20部	222	74000
C	ベヘン酸ベヘニル	10部	244	59000
D	なし	—	219	60000
E	ベヘン酸ベヘニル	10部	254	58000
F	なし	—	227	61000
G	ベヘン酸ベヘニル	20部	144	74000
H	アルキル変性シリコーン	20部	284	150000
I	モンタン酸グリセライド	20部	150	59000
J	ポリエチレン系ワックス (ハイテック E5403B)	20部	100	53000
K	ポリエチレン系ワックス (ハイテック E103N)	20部	90	44000
L	モンタン酸グリセライド /ベヘン酸ベヘニル	20部	180	53000

[0072]

[Effect of the Invention] By this invention, by endocyst-izing a wax to a polymer primary particle, also in the heating roller establishing method, it can have sufficient non-offsetting region, and OHP transparency and the glossiness of a picture can obtain a good toner. Namely, in the example 3, when fixing temperature width of face coagglutinated the same quantity of a wax in the example 1 of comparison by endocyst-izing a wax to having been wide range of 140-190 degrees C or more, as for fixing temperature width of face, 152-190 degrees C or more and fixing minimum temperature became height. In this invention, it found out that a difference appeared in fixing temperature by the method of the existence of a wax also with the composition same in this way. Moreover, in the example 2 of comparison, when the toner which does not contain a wax at all to an example 3 was compounded and evaluated, with 160-190 degrees C or more, fixing minimum temperature became high further and, as for fixing temperature width of face, fixing temperature width of face became small. Thus, although fixing minimum temperature became low by making a toner contain a wax and fixing temperature width of face also became large, the effect found out the large thing by endocyst-izing especially a wax. Although it is the case where monomer composition of a resin, i.e., Tg, differs similarly, it is at an example 4. When the same quantity of a wax was coagglutinated in the example 3 of comparison by endocyst-izing a wax to fixing temperature width of face having been 148-190 degrees C or more, it checked that 168-190 degrees C or more and fixing minimum temperature became height, and a difference came out of fixing temperature width of face to fixing temperature by the method of the existence of a wax also by the too same composition. Moreover, in the example 4 of comparison, when the toner which does not contain a wax at all to an example 4 was compounded and evaluated, with 170-190 degrees C or more, fixing minimum temperature became high further and, as for fixing temperature width of face, fixing temperature width of face became small.

[Translation done.]